

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-082267

(43)Date of publication of application : 22.03.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

(21)Application number : 63-235549

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1988

(72)Inventor : YAMADA NOBUO  
YOSHIOKA KATSUTOSHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER COMPOSITION SUPERIOR IN LOW TEMPERATURE FIXABILITY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To render each of resistances to blocking and offset and low temperature fixability satisfactory at the same time by using a combination of a specified nonlinear high molecular weight polyester resin and a nonlinear low molecular weight polyester resin as a binder resin.

**CONSTITUTION:** The composition to be used as the binder resin is a combination of the nonlinear high molecular weight polyester having a weight average molecular weight of  $\geq 50,000$  and a multidispersion degree  $M_w/M_n$  of  $\geq 20$ , and the nonlinear low molecular weight polyester resin having a number average molecular weight of 1,000-5,000 and an  $M_w/M_n$  of  $\leq 4$ , thus permitting all of the performances of the blocking and offset resistances and low temperature fixability to become satisfactory at the same time in a good balance and the obtained toner composition to be especially suitable for high-speed copying machines.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-82267

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月22日

G 03 G 9/087  
9/09

7265-2H G 03 G 9/08 3 3 1  
7265-2H 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物

⑯ 特 願 昭63-235549

⑰ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑱ 発 明 者 山 田 信 夫 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 吉 岡 克 敏 大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号 荒川化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市東区平野町1丁目21番地

#### 明 細 書

#### 1 発 明 の 名 称

低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物

#### 2 特 許 請 求 の 範 囲

1. バインダー樹脂に着色剤を分散せしめてなる電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、1)重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )が50000以上、かつ多分散度( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が20以上である非線状高分子量ポリエステル樹脂および2)数平均分子量 $\bar{M}_n$ が1000~5000、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4以下である非線状低分子量ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物。

2. バインダー樹脂に着色剤を分散せしめてなる電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、1) $\bar{M}_w$ が50000以上、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が20以上である非線状高分子量ポリエステル樹脂および2) $\bar{M}_n$ が1000~5000、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4以下である非線状低分子量ポリエステル樹脂を含有し、さらに該バインダー樹脂合計量に対して0.2~

4重量%の有機多価金属化合物を含有することを特徴とする低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物。

3. 前記非線状高分子量ポリエステル樹脂と非線状低分子量ポリエステル樹脂の含有割合が95:5~30:70である請求項1または2記載の電子写真用トナー組成物。

4. 前記非線状低分子量ポリエステル樹脂が酸成分として80モル%以上のイソフタル酸で構成されてなる請求項1、2または3項記載の電子写真用トナー組成物。

5. 前記非線状低分子量ポリエステル樹脂がポリオール成分として80モル%以上のプロピレングリコールで構成されてなる請求項1、2、3または4項記載の電子写真用トナー組成物。

#### 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用トナー組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂バインダーとして特定の非

線状高分子量ポリエステル樹脂および特定の非線状低分子量ポリエステルを含有する低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性などに優れた電子写真用トナー組成物に関する。

#### 〔従来の技術〕

従来、電子写真法として種々の方法が知られているが、一般的な方法として光導電性物質を利用して各種の手段により感光体上に電気的潜像を形成させ、ついでかかる潜像をトナーを用いて現像し必要に応じ紙などの画像支持体上に転写したのち加熱、加圧あるいは溶剤などにより定着させ、画像をうる方法がある。

最近になって複写作業の効率化をはかるため高速定着性が要求されるようになってきており、これに対処すべく定着方式としては加熱ローラー方式が一般的に採用されている。高速定着化の要請から、トナーの低温定着性が要求されるため、例えばバインダー樹脂の軟化点を低下させる方法が検討されている。しかしながら、該方法による場合には貯蔵中または使用中にトナー粒子が凝集し

ブロッキング現象を生じるという問題があった。また加熱ローラー方式による場合には、トナーが加熱ローラーに付着するといういわゆるオフセット現象の発生も重要問題となっている。そのためこれらの問題点を解決することのできるトナー用バインダー樹脂の開発が望まれている。

昨今、上記問題点を解決する方法として、高分子ポリエステル系樹脂と低分子量ポリエステル系樹脂とを併用してなるバインダー樹脂を使用した電子写真用トナーが開発されている（特開昭81-178948号公報）。しかしながら、本発明者らの検討によれば、該電子写真用トナーといえども耐オフセット性を充分満足しうるものではないとの結果を得ている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らの検討によれば、トナーの耐ブロッキング性や耐オフセット性並びに低温定着性の相反する両者性能を同時に満足するには、単一種のポリエステル系樹脂のみを使用してなる電子写真用トナーによるばあいには困難であり、特開昭81

178948号公報に記載されている相異なるポリエステル系樹脂をブレンドして使用方法が最適である点に着目した。

すなわち本発明は、ポリエステル系樹脂をバインダーとして含有する電子写真用トナー組成物についての要求性能である耐オフセット性、耐ブロッキング性および低温定着性のすべての性能をバランスよく同時に満足しうるものであり、とくに高速複写に適する電子写真用トナー組成物の開発を目的とするものであり、本発明者らは、前記問題点を解決するために鋭意検討を行なった結果、多数の特定のポリエステル樹脂を組合せることにより前記問題点を悉く解決しうるという驚くべき事実を見い出した。本発明は該事実に基づき初めて完成されたものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性等に優れた電子写真用トナー組成物に関する。

すなわち本発明は、バインダー樹脂に着色剤を

分散せしめてなる電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、

1)重平均分子量( $\bar{M}_w$ )が50000以上、かつ多分散度( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )が20以上である非線状高分子量ポリエステル樹脂および2)数平均分子量 $\bar{M}_n$ が1000~5000かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4以下である非線状低分子量ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物。

更にはバインダー樹脂に着色剤を分散せしめてなる電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、1) $\bar{M}_w$ が50000以上、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が20以上である非線状高分子量ポリエステル樹脂および2) $\bar{M}_n$ が1000~5000、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4以下である非線状低分子量ポリエステル樹脂を含有し、さらに該バインダー樹脂合計量に対して0.2~4重量%の有機多価金属化合物を含有することを特徴とする低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物に関する。

#### 〔実施例〕

本発明の電子写真用トナー組成物は、バインダ

(3)

一樹脂として特定の非線状高分子量ポリエステル樹脂および特定の非線状低分子量ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする。更には、該電子写真用トナー組成物に所定量の有機多価金属化合物を含有せしめてなることを特徴とするものである。非線状高分子量ポリエステル樹脂としては、 $\bar{M}_w$ が50000以上、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が20以上であることが必須とされる。好ましくは $\bar{M}_w$ が100000以上、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が30以上であるのがよい。 $\bar{M}_w$ が50000未満の場合には、えられるトナーの皮膜強度が劣り、その結果として定着性が悪くなると同時に耐オフセット性も不十分となる。また $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が20未満の場合には耐オフセット性が低下する傾向にありいずれも好ましくない。ガラス転移点( $T_g$ )については特に制限はないが、通常は40~80℃程度であるのがよい。 $T_g$ が40℃未満の場合には耐ブロッキング性が低下し、また80℃を超える場合には低温定着性が低下する傾向があるためである。尚、上記分子量はポリスチレンゲルカラムを使用し、ゲルパーメーションクロマトグラム(GPC)を測定し、該

測定結果を標準ポリスチレン試料により作成された検量線から算出することにより求められる。具体的には、GPC測定装置として例えば東ソー製、HLC-802A、ポリスチレンゲルカラムとして東ソー製、TSKゲル G2000H、G3000H、G5000Hを直列に結び、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、流速1.0ml/分の条件で測定した。測定樹脂中にテトラヒドロフラン不溶分を含む場合には該不溶分を250メッシュの金網でろ過した後、同様に測定した。 $T_g$ は示差走査熱量計(DSC)を使用して測定し、チャート上でのピークトップ温度を測定値として示した。

該高分子量ポリエステル樹脂の物理・化学恒数は、上記範囲内にあれば足り、テトラヒドロフランなどの溶媒に対する溶解性とは直接的な相関関係はない。従って、テトラヒドロフランなどの溶媒に完全に溶解するもののみならず、該溶媒に対する不溶分を含有するものであってもさしつかえなく、本発明のトナー用バインダーとして使用することができる。

一方、非線状低分子量ポリエステル樹脂としては、数平均分子量 $\bar{M}_n$ が1000~5000、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4以下であることが必須とされる。好ましくは $\bar{M}_n$ が1000~4000、かつ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が3以下である。 $\bar{M}_n$ が1000未満の場合には得られるトナーの皮膜強度、耐ブロッキング性が劣り、また5000を超える場合には低温定着性が低下するためいずれも好ましくない。 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が4を超える場合には低温定着性が低下するため好ましくない。 $T_g$ は特に制限はされないが、通常は40~80℃程度であるのがよい。40℃未満の場合には耐ブロッキング性が不十分となり、80℃を超える場合には低温定着性が低下する傾向があるからである。本発明において非線状低分子量ポリエステル樹脂を必須成分とする理由は、前記非線状高分子量ポリエステル樹脂単独では低温定着性の点で不十分であるため、非線状低分子量ポリエステル樹脂を適宜に併用することにより耐ブロッキング性や耐オフセット性を満足させつつ、低温定着性を顕著に改善せんとするためである。

本発明で使用するバインダー樹脂たる非線状高分子量ポリエステル樹脂および非線状低分子量ポリエステル樹脂の酸価や水酸基価は、得られるトナーの高強度下での電気特性に影響を及ぼすため、通常はそれぞれ以下の範囲内とするのがよい。すなわち、酸価は40以下、好ましくは30以下とされる。水酸基価は45以下、好ましくは35以下とされる。

本発明において、バインダー樹脂であるポリエステル樹脂の酸成分として使用されるジカルボン酸類としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、炭素数21の脂肪族二塩基酸、アルケニルコハク酸などのポリカルボン酸ならびにこれらの酸無水物またはこれらの酸のアルキルエステルを主成分として例示できる。また必要により、パルミチン酸

、ステアリン酸、安息香酸、クロロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、パラターシャリーブチル安息香酸、シクロヘキサカルボン酸、トルイル酸、ロジン類などのモノカルボン酸類があげられる。ここに、モノカルボン酸類の使用は、得られるトナーの低温定着性を一層向上させるため有効となる。

本発明のバインダー樹脂のうち非線状高分子量ポリエステル樹脂の酸成分としては上記各種のものを特に制限なく使用できる。他方、非線状低分子量ポリエステル樹脂の酸成分としても上記各種酸成分を使用できることはもとよりであるが、特に得られるトナーの耐ブロッキング性との関係から、低分子ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>をある程度高く保持し、かつ低温定着性との関係からできるだけ分子量を低く保持するよう設計すべき必要性があることを考慮すればイソフタル酸を酸成分のうち80モル%以上使用するのが好ましい。

本発明において、ポリエステル樹脂に使用されるポリオール成分としては、エチレングリコール、

ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,8-ヘキサングリコール、エーテル化ジフェノール類、ロジングリシジルエステルなどの各種ジオール類をあげることができる。尚、エーテル化ジフェノール類とは、ビスフェノールAとエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加反応させて得られるジオールであり、該アルキレンオキシドの平均付加モル数はビスフェノールA 1モルに対して2~16モルとなるものを好適に使用できる。またロジングリシジルエステルは、ロジン類とエビハロヒドリンを第三級アミン類またはそのオニウム塩などの有機アミン類の存在下に加熱反応させることにより容易に得られる。

他方、本発明のバインダー樹脂のうち非線状低分子量ポリエステル樹脂に使用するアルコール成分の種類および該使用量も、得られる該ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>および分子量を考慮して適宜選択できる。すなわち、該アルコール成分として、前記

各種のアルコールを使用できることはもとよりであるが、特に得られるトナーの耐ブロッキング性との関係から該低分子量ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>をある程度高く保持し、かつ低温定着性との関係から分子量をできるだけ低くするよう設計する必要性があることを考慮すれば、プロピレングリコールをアルコール成分のうち60モル%以上使用するのが好ましい。また、前記ロジングリシジルエステルの使用は、耐ブロッキング性と低温定着性のバランスのとれた非線状低分子量ポリエステル系樹脂を取得するために有効である。該ロジングリシジルエステルの使用量は、通常は前記ポリオール成分合計100モル%に対し、30モル%程度までとされる。

本発明の非線状高分子量ポリエステル樹脂および非線状低分子量ポリエステル樹脂はともに非線状ポリエステル樹脂であり、それらの構成成分として該樹脂分子に分岐構造を付与しうる架橋成分を使用することが必須とされる。該架橋成分としては3価以上のポリカルボン酸類または3価以上

のポリオール類が好適に用いられる。前者としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、またはこれらに対応する酸無水物があげられる。後者としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジグリセリンなどがあげられる。該架橋成分は、えられるポリエステル樹脂の耐オフセット性に影響するため、その使用量は、通常ポリエステル樹脂の構成成分たる酸またはアルコール成分中1~30モル%程度とされる。

尚、低分子量ポリエステル樹脂として、線状ポリエステル樹脂を使用した場合には、ある程度は要求性能を満足しうるが、耐オフセット性の点では十分改良の余地がある。

本発明においてバインダーとして用いる前記非線状高分子量ポリエステル樹脂および非線状低分子量ポリエステル樹脂の製造方法は、いずれも前記カルボン酸類、前記アルコール類および架橋成分を、それぞれ前記使用量範囲内で同時仕込みし有機スズ系化合物などの反応触媒の存在下または

(5)

不存在下に加熱反応させる方法、またはカルボン酸類、アルコール類をそれぞれ前記使用量範囲内で該触媒の存在下または不存在下に加熱反応せしめ、該反応途中または反応終了後に前記使用量範囲内で架橋成分を仕込み、さらに加熱して反応を進める方法などを適宜採用することができる。上記反応方法を採用するにあたっては、溶媒の有無にかかわらず、収率よく目的とするバインダー樹脂を得ることができるが、反応時の生成水をスムーズに系外に排出させるために、たとえばトルエン、キシレンなどの溶媒を使用することもできる。前記反応温度および時間は生成物の収率を考慮して適宜決定され、通常は100～300℃で1～20時間とすればよい。なお、反応時に溶媒を使用したばあいには減圧下にこれを除去すれば固形分を取得できる。叙上のごとくして、本発明のポリエステル樹脂を容易に得ることができる。なお、反応の終点は、生成樹脂の酸価、溶媒に対する不溶解分含有率、ゲルパーミエーションクロマトグラムまたは軟化点などを測定することにより適宜決定

すればよい。

本発明のトナーは前記のようにして得られる非線状高分子量ポリエステル樹脂と非線状低分子量ポリエステル樹脂とを所定比率で併用することが必須とされる。しかして該使用重量比率は前者/後者が85:5～30:70、好ましくは90:10～40:60の範囲としなければならない。前者使用割合が30重量%未満の場合には得られるトナーの皮膜強度や耐オフセット性が不十分となり、また95重量%を超える場合には低温定着性が低下するためいずれも好ましくない。

本発明においては、前記バインダー樹脂以外の構成成分として、着色剤、キャリアー、有機多価金属化合物、ワックスなどを適宜配合して使用することができる。

本発明において使用する着色剤としては、従来公知のものをそのまま使用できる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンエロー、メチレンブルー

クロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベنگル、モナストラルレッドなどがあげられる。また、キャリアーとしては磁性物質などを使用できる。磁性物質としては、例えば、鉄、マンガニッケル、コバルト、クロムなどの金属粉、フェライト、マグネタイトなどの鉄合金やコバルト、ニッケル、マンガンの合金あるいは化合物、その他の公知の強磁性材料を例示できる。

本発明のポリエステル樹脂を併用することによりバインダー樹脂として使用すれば、前記のように各種要求性能を満足しうるが、要すれば、更に前記ポリエステル樹脂に加えて、有機多価金属化合物を配合することにより一層耐オフセット性を向上せしめることができる。該化合物は、ポリエステル中のカルボキシル基と反応しうるものであり、例えば酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、塩基性酢酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛など；アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシドなど；

アルミニウムアセチルアセトナート、ニッケルアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートなどのキレート化合物；その他サリチル酸亜鉛、サリチル酸クロムなどの各種金属錯体があげられる。中でも、アセチルアセトン金属錯体、サリチル酸金属錯体は架橋反応が顕著であるため好ましい。本発明において、有機多価金属化合物の使用量はポリエステル樹脂に対して、0.2～4重量%が好ましい。

ワックスとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などを例示できる。

叙上のごとく、本発明によれば、上記特定のポリエステル樹脂をバインダーとして使用することにより初めて従来技術によっては充分には解決しえなかった問題点を解決できる。即ち電子写真用トナー組成物についての要求性能である耐オフセット性、耐ブロッキング性および低温定着性のすべての性能をバランスよく同時に満足でき、しかも特に高速機用に適する電子写真用トナー組成物

(6)

容易に提供しうるものである。さらに該ポリエステル樹脂は、各種着色剤などの分散性に優れたトナーの荷電特性が安定化し、トナー現像特性顯著に向上するという利点を有する。

#### 【実施例】

以下、製造例、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら各例に定されるものではない。

#### 製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管および分水器等を備えた反応容器に、テレフタル酸 83g、セバチン酸 0.4g、パラターシャリーブチル安息香酸 26.7g、水トリメリット酸 28.8g、ポリオキシエチレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 175g、ポリオキシプロピレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 175gおよびジブチルスズオキサイド 0.007gを仕込み、窒素気流下 240℃で反応させた。フローテスターにより所定の軟化点に達したことを確認し、反応を終了した。(尚、軟化点の測定は、フローテスターで 4

mm計入時の温度を測定することによって行なった。以下、同様)

得られた樹脂の $\bar{M}_w$ は150000、 $\bar{M}_n$ は4300、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は34.9であった。また、Tgは59℃、酸価は6(KOH mg/g)、水酸基価は20(KOH mg/g)、軟化点は135℃であった。

製造例 2～4 および比較製造例 1、2

出発物質の種類およびそれらの使用量を第1表に示すごとく変えた他は、製造例1と同様に反応を行ない各種高分子量ポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の恒数は第2表に示す。

#### 製造例 5

製造例1と同様の反応容器に、イソフタル酸 149.4g、無水トリメリット酸 19.2g、ポリオキシエチレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 163.8g、ポリオキシプロピレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 151.2g、トリエチレングリコール 15.8gおよびジブチルスズオキサイド 0.007gを仕込み、窒素気流下 240℃で反応させた。フローテスターにより所定

の軟化点に達したことを確認し、反応を終了した。得られた樹脂の恒数は第4表に示す。

製造例 6～8 および比較製造例 3～6

出発物質の種類およびそれらの使用量を第3表に示すごとく変えた他は、製造例5と同様に反応を行ない各種低分子量ポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂の恒数は第4表に示す。

#### 実施例 1

製造例1で得られた高分子量ポリエステル樹脂 80重量部、製造例5で得られた低分子量ポリエステル樹脂 20重量部、カーボンブラック 黒#100(三菱化成工業) 4重量部およびビスコール550P(三菱化成工業)のポリプロピレンワックス) 4重量部をスーパーミキサーで充分混合し、押出機で造粒した。

ついで該造粒物を冷却して粗粉砕し、さらにジェットミルにて微粉砕したのち、風力式分級機で分級し、平均粒径13～15 $\mu$ mのトナーを製造した。このトナー5重量部に対し、鉄粉キャリアー95重量部を加えて現像剤を調製し、電子写真複写機

を用いて静電荷像を現像した。これを普通紙上に転写し、表面をテフロンで形成した定着ローラーの温度を種々変化させて定着を行ない、摩擦試験機(東洋精機製作所製)によりラビング(10往復)した後の定着率(%)を測定した。また耐オフセット性については220℃で定着させた後、結果を目視判定により評価した。第5表中、記号○および×はそれぞれオフセットなしおよびオフセットがかなりありを意味する。

耐ブロッキング性の評価は、トナー20gを50℃の恒温槽に24時間放置し、室温で放冷後、塊状化の程度で評価した。

実施例 2～7 および比較例 1～7

製造例2～7および比較製造例1～8のポリエステル樹脂を、それぞれ実施例1と同様にトナー化し、性能を評価した。これらの結果を第3表に示す。尚、ポリエステル樹脂100重量部中、高分子量ポリエステル樹脂と低分子量ポリエステル樹脂の使用比率は第5表に示した通りである。

実施例 8

(7)

製造例1で得られた高分子量ポリエステル樹脂 80重量部、製造例5で得られた低分子量ポリエステル樹脂 20重量部、カーボンブラック MA#100 4重量部、ビスコール550P 4重量部およびサリチル酸クロム 2重量部を充分混合し、押出機で混練した。以下、実施例1と同様にしてトナー化を行ない、その性能の評価を行なった。これらの結果を第3表に示す。

## 実施例9

製造例2および製造例6で得られたポリエステルを使用し、実施例8と同様にしてトナー化を行ない、その性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

第1表

製造例 番号	出発原料									
	酸成分					アルコール成分				
	TPA	IPA	SEA	PTBA	TMA	BPAAO	BPAPO	TEG	EG	ROGE
1	50	—	20	15	25	50	50	—	—	—
2	40	—	10	25	25	—	80	20	—	20
3	40	40	—	—	20	—	—	—	100	—
4	40	40	—	10	10	80	30	10	—	—
比較1	85	—	20	—	15	80	40	—	—	—
2	80	—	10	—	10	—	100	—	—	—

但し、製造例3ではTPAに代えてジメチルテレフタレートを使用した。

第2表

製造例 番号	樹脂恒数							
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Tg	酸価	水酸 基価	軟化点 (°C)	TBF不溶 分(%)
1	150000	4300	34.9	59	8	20	135	0
2	300000	4800	85.2	63	10	25	180	40
3	120000	3800	31.6	85	19	35	185	45
4	70000	3100	22.8	73	12	24	145	0
比較1	55000	3700	14.9	63	14	20	130	0
2	30000	4800	6.1	72	11	21	118	0



(8)

第3表

製造例 番号	出発原料							
	酸成分				アルコール成分			
	TPA	IPA	SEA	TMA	BPAEO	BPAPO	PEG	TEG
5	—	80	—	10	50	40	—	10
6	15	70	—	15	—	90	—	10
7	45	45	—	10	40	55	—	5
8	90	—	—	10	—	30	70	—
比較 3	90	—	—	10	50	40	—	10
" 4	75	—	10	15	50	50	—	—
" 5	100	—	—	—	50	40	—	—
" 6	100	—	—	—	—	100	—	—

(注) 第1表および第3表中の数字は、酸成分およびポリオール成分各々100モル%中の各成分のモル%を示す。

第1表および第2表中の略語は以下の内容を示す。

TPA : テレフタル酸      IPA : イソフタル酸

SEA : セバチン酸      PTBA : パラターシャリーブチル安息

香酸      TMA : 無水トリメリット酸

BPAEO : ポリオキシエチレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BPAPO : ポリオキシプロピレン(2,2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

TEG : トリエチレングリコール      EG : エチレングリコール

PG : プロピレングリコール

ROGE : 不均化ロジングリシジルエステル

第4表

製造例 番号	樹脂恒数							
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T <sub>g</sub> (℃)	酸価	水酸基 価	軟化点 (℃)	TBF 不 溶分(%)
5	8700	2800	2.4	65	25	35	105	0
6	7500	3000	2.5	66	23	32	106	0
7	9800	3500	2.8	70	22	30	110	0
8	8400	3100	2.7	65	20	28	112	0
比較 3	27000	4500	6.0	66	22	33	120	0
" 4	55000	5500	10.0	63	15	20	131	0
" 5	11500	3500	3.3	71	15	17	115	0
" 6	13000	3800	3.4	76	21	30	119	0

## 〔発明の効果〕

(9)

本発明の電子写真用トナー組成物は、バインダー樹脂として特定の非線状高分子量ポリエステル樹脂および非線状低分子量ポリエステル樹脂を組合せて使用することを特徴としておりかかる特徴にもとづき、一種類のポリエステル系樹脂のみを用いた従来の電子写真用トナー組成物の有する欠点を悉く解決しうる。しかして本発明によれば、該トナーの耐ブロッキング性、耐オフセット性および低温定着性のいずれの性能をも同時に満足しうる、特に高速機用に適する電子写真用トナー組成物が得られるという効果を有する。

特許出願人 荒川化学工業株式会社